

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

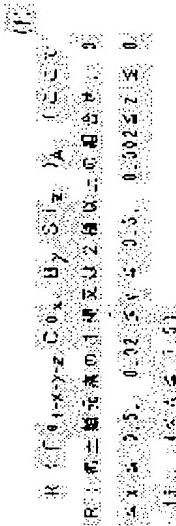
(11)Publication number : **60-159152**  
 (43)Date of publication of application : **20.08.1985**

(51)Int.Cl.

**C22C 38/10**  
 // **H01F 1/04**
(21)Application number : **59-014671**(22)Date of filing : **30.01.1984**(71)Applicant : **HITACHI METALS LTD**
 (72)Inventor : **TOKUNAGA MASAAKI  
 MEGURO NORIAKI  
 KOGURE HIROSHI  
 TANIGAWA SHIGEO  
 IWATA MASAO**
**(54) PERMANENT MAGNET ALLOY****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To increase the Curie point and coercive force (Hc) of a permanent magnet and to improve the thermal stability by substituting Si for part of B in the magnet made of an intermetallic compound consisting of a rare earth metal, Fe, Co and B.

**CONSTITUTION:** An alloy having a composition represented by formula 1 (where R is one or more kinds of rare earth elements,  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.002 \leq z \leq 0.15$ , and  $4 \leq A \leq 7.5$ ) is melted in vacuum or a gaseous Ar atmosphere, and the molten alloy is cast into an ingot. This ingot is pulverized in a gaseous N<sub>2</sub> atmosphere, and the resulting powder is press-molded in a magnetic field of 15kOe. The molded body is sintered in a gaseous Ar atmosphere, and the sintered body is rapidly cooled and heat treated at 400W800° C. Thus, an intermetallic compound having a composition contg. Si substituted for part of B is formed, and a permanent magnet made of the compound consisting of rare earth metals, Fe, Co, B and Si is obtd. This permanent magnet has an increased Curie point, increased coercive force (Hc) and superior thermal stability.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-159152

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
 C 22 C 38/10  
 // H 01 F 1/04

識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)8月20日  
 7619-4K  
 7354-5E  
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全 3 頁)

⑮ 発明の名称 永久磁石合金

⑯ 特 願 昭59-14671  
 ⑰ 出 願 昭59(1984)1月30日

⑱ 発明者 徳永 雅亮 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所  
 内  
 ⑲ 発明者 目黒 訓昭 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所  
 内  
 ⑳ 発明者 小暮 浩 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所  
 内  
 ㉑ 発明者 谷川 茂穂 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所  
 内  
 ㉒ 発明者 岩田 雅夫 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所  
 内  
 ㉓ 出願人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

明細書

発明の名称 永久磁石合金

特許請求の範囲

$R(Fe_{1-x-y-z}Co_xBySi_z)_A$  (ここで  
 $R$  : 希土類元素の1種又は2種以上の組合せ、 $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0.02 \leq y \leq 0.3$ ,  $0.002 \leq z \leq 0.15$ ,  $4 \leq A \leq 7.5$ )なる組成からなることを特徴とする永久磁石合金。

発明の詳細な説明

本発明は希土類金属( $R$ と以下略記する。)と $Fe$ からなる金属間化合物永久磁石材料に関するものである。

すでに知られているように、 $RFe$ 合金、例えば $R_2Fe_9$ は $R-Fe$ 合金よりも高い飽和磁化を有し、高価な $Co$ を含有せず、永久磁石材料として高いポテンシャルを有する永久磁石材料である。しかしながら、永久磁石材料として必要な $Hc$ が得られず、長い間放置されたままであった。近年、液相急冷技術の進歩にともない、 $R-Fe$ 合金に本方法を利用し、高い保磁力を得るこ

とに成功している。(例えば、J. J. Croat, Journal of Applied Physics 52(3) March 1981, 2509 "Magnetic Properties of melt-spun Pr-Fe alloys")

さらに、N. C. Koon らは $B$ を微量添加した $R-Fe-B$ 合金を超急冷し、600~800°Cにて時効結晶化させることにより高保磁力を実現している。(N. C. Koon et al Appl. Phys. Letter 39(10) 15 (1981) 840 "Magnetic Properties of Amorphous and Crystallized  $Fe_{0.02}B_{0.18}Tb_{0.05}La_{0.05}$ "、特開昭58-123853号公報)しかしながら上記作製法においては結晶質と非晶質の混合状態が必要であり、得られる材料の形態は一般に粉末ないし粉砕に限定される。したがって、永久磁石材料として利用する際には圧縮成形等によってバルク化をはかってやる必要がある。又、超急冷による粉末は等方性で角型が悪く磁場が困難で実用の際問題が多い。

一方、佐川らは結晶質の $Nd-Fe-B$ を用い樹脂中成形、焼結を用い異方性化をはかり高特性

を得た。(第29回3M Conf. 1983 booklet P 1 10, Session E B, EB-1 "New Material for Permanent Magnets on a base of Nd and Fe") 得られた磁気特性は、35~40MGOeで希土類磁石の中では最も高い。しかしながら公表された本材質は、キュリー点が低く、熱安定性が悪いという欠点を有しているものであり、この点が実用化の上で大きな障害となっていた。

本発明は、これらNd-Fe-B合金の熱安定性の改善のためになされたものであり、キュリー点の向上およびHcの向上を行うことにより、上記欠点を解消したものである。発明者らは種々の検討の結果、キュリー点の向上に重要な構成元素であるBのSiによる一部置換が有効であることを見いだした。

本発明の合金系はR(Fe<sub>1-x-y-z</sub>C<sub>x</sub>B<sub>y</sub>S<sub>z</sub>)<sub>A</sub>(ここでR: 希土類元素の1種又は2種以上の組合せ、0≤x≤0.5, 0.02≤y≤0.3, 0.002≤z≤0.15, 4≤A≤7.5)であることを特徴とするものである。本発明において、

Co置換量xが0.5を超える場合は4πJ<sub>s</sub>の低下が大きく、一方0.01未満の場合でも、一応本発明の効果は得られるが、キュリー点の向上が不充分であるため望ましくは0.01以上含有させるのが良い。B置換量yが0.02未満の場合キュリー点が上昇せず、高い<sub>x</sub>Hcも得られない。一方、yが0.3を超える場合には逆にキュリー点4πJ<sub>s</sub>が低下し、磁気特性の好ましくない相の発生が見られる。Si置換量zが0.002未満の場合キュリー点が上昇せず、又、熱処理性が改善されないため、焼結後高い<sub>x</sub>Hcが得られない。zが0.15以上の場合、4πJ<sub>s</sub>が低下し永久磁石材料として好ましくない。Aが4未満の場合、4πJ<sub>s</sub>が低下し、7.5を超えるとFeに富んだ相が現われ<sub>x</sub>Hcが低下する。

Si置換量はRとの複合が原則でB, Si量の和に対するSi量(原子比) $\frac{z}{y+z}$ が0.6以上の場合はキュリー点のCoの置換もキュリー点を向上させるが、前述した如く過度の置換は4πJ<sub>s</sub>の低下、角型の低下、<sub>x</sub>Hcの低下をまねく。したが

って、磁気特性および必要とされる温度特性を加味して組成を決定する必要がある。

本発明による永久磁石は一般に溶解によるインゴット作成、粉碎、磁界中成形、焼結、熱処理の工程によって製造される。溶解は通常の方法で、Ar中ないし真空中で行う。Bはフェロボロンを用いることも可能である。粉碎は粗粉碎と微粉碎に工程的に分れるが、粗粉碎はスタンプミル、ショークラッシュ、ブラウンミル、ディスクミルで、又微粉碎はジェットミル、振動ミル、ボールミル等で行われる。いずれも酸化を防ぐために非酸化性雰囲気中で行うが、有機溶媒や不活性ガスが用いられる。粉碎粒度は3~5μm(F.S.S.S.)が望ましい。磁界中成形は配向度向上、異方性化のために必要で、一般に横磁場成形(加圧方向と磁場印加方向が平行)および横磁場成形(加圧方向と磁場印加方向が垂直)が用いられる。横磁場成形の方が縦磁場成形よりも配向度は優れている。焼結はAr, H<sub>2</sub>等の不活性ガス中又は真空中で行われる。さらにはH<sub>2</sub>ガス中の焼結も

可能である。焼結後の冷却は急冷が望ましい。熱処理は用いる希土類元素の種類や組成によって異なるが400~800°Cの範囲で行われる。

Si置換によるさらなる効果は焼結後の急冷によって<sub>x</sub>Hcが充分得られ、熱処理を付加することなく、高い<sub>x</sub>Hcが得られる。

以下実施例により本発明を説明する。

#### 実施例1

Pr(Fe<sub>0.9</sub>B<sub>0.1-z</sub>Si<sub>z</sub>)<sub>6</sub>なる組成を有する合金をアーチ溶解にて作製した。得られたインゴットをディスク・ミルで粗粉碎し、32メッシュ以下に調整後、シェット・ミルで微粉碎した。粉碎媒体はN<sub>2</sub>ガスであり、粉碎粒度は3.5μm(F.S.S.S.)である。得られた微粉碎粉を15K0の磁場中で横磁場成形した。成形圧力は2ton/cm<sup>2</sup>である。得られた成形体をAr雰囲気中で焼結し、焼結後Ar気流中に急冷した。得られた磁気特性は第1表に示す通りであった。Si置換によって得られる<sub>x</sub>Hcの向上することがわかる。第2表に得られた磁石のキュリー点を示す。

Si 置換によってキュリー点の向上が達成されていることがわかる。

第1表

$Z$	焼結 温度 (°C)	$B_r$ (G)	$\mu H_c$ (Oe)	$\mu H_c$ (Oe)	$(B_H)_{max}$ (MG Oe)
0	1080	12300	8900	11000	36.1
0.02	1100	12000	8400	10600	35.3
0.04	1100	11600	8800	14300	33.3
0.06	1100	9000	4700	12000	15.1
0.08	1120	6300	2000	3500	6.3
0.10	1140	500	200	400	—

第2表

$Z$	キュリー点 (°C)
0	278
0.02	263
0.04	290
0.06	300, 105
0.08	308, 129
0.10	144

## 実施例2

$Nd (Fe_{0.8} Co_{0.1} B_{0.06} Si_{0.04})_{6.5}$  なる合金を実施例1と同様の方法で溶解、粉碎、成形した。得られた成形体を 1100°C で 2 時間真空中焼結した。

得られた磁気特性は、

$$B_r \sim 11800G$$

$$\mu H_c \sim 103000a$$

$$\mu H_c \sim 170000a$$

$$(B_H)_{max} \sim 34.2 MG Oe$$

であった。キュリー点は 396°C であった。本磁石を  $10 \times 10 \times 10$  (mm) に加工し ( $P = -2.5$ ) し、150°C に加熱したところ、減磁率は 4.3% であった。比較のため用いた  $Nd (Fe_{0.9} B_{0.1})_{6.5}$  は以下の特性を示した。

$$B_r \sim 12500G$$

$$\mu H_c \sim 85000a$$

$$\mu H_c \sim 88000a$$

$$(B_H)_{max} \sim 37.1 MG Oe$$

$$\text{キュリー点} \sim 294^{\circ}\text{C}$$

$$\text{減磁率} \sim 31.5\% \quad (150^{\circ}\text{C 加熱})$$

## 実施例3

$Nd (Fe_{0.88} Co_{0.05} B_{0.08} Si_{0.04})_{6.3}$  なる合金を実施例1と同様の方法で溶解、粉碎、成形した。得られた成形体を 1140°C で 2 時間、Ar 霧囲気中で焼結した。

得られた特性は、

$$B_r \sim 12100G$$

$$\mu H_c \sim 110000a$$

$$\mu H_c \sim 160000a$$

$$(B_H)_{max} \sim 35.4 MG Oe$$

であった。キュリー点は 356°C で、150°C 加熱後の減磁率は 6.8% であった。 $(P = -2.5)$

## 実施例4

$Nd_{0.5} Pr_{0.5} (Fe_{0.92-2} B_{0.08} Si_2)_{6.1}$  なる合金を実施例1と同様の方法で溶解、粉碎、成形した。得られた成形体を 1120°C で 2 時間水素中焼結した。得られた磁気特性を第3表に示す。比較的 A の高い割成領域では Si の微量添加効果が顕著であった。

第3表

$Z$	$B_r$ (G)	$\mu H_c$ (Oe)	$\mu H_c$ (Oe)	$(B_H)_{max}$ (MG Oe)
0	12400	750	1100	2.0
0.002	12400	2900	3500	15.0
0.005	12250	4000	4950	20.7
0.010	12200	5000	5800	29.8
0.04	11800	9020	13700	34.1
0.06	11560	10930	14500	33.0
0.08	11200	10800	15000	30.4
0.10	10950	10000	12600	29.1
0.15	10500	8350	8900	20.3
0.20	9300	2000	2300	3.5

出願人 日立金属株式会社

